

PAT-NO: JP406240050A
DOCUMENT- IDENTIFIER: JP 06240050 A
TITLE: RUBBER COMPOSITION FOR SIDE WALL
PUBN-DATE: August 30, 1994

INVENTOR- INFORMATION:

NAME
NAKAMURA, TORU
MURAKI, TAKAO
OISHI, HIDEYUKI

ASSIGNEE- INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE	N/A

APPL-NO: JP05029078

APPL-DATE: February 18, 1993

INT-CL (IPC): C08L007/00, B60C001/00 , B60C013/00 ,
C08K005/09 , C08L009/00
, C08L025/16

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the subject compsn. which has improved resistances to ozone and flex fatigue.

CONSTITUTION: This rubber compsn. is prep'd. by compounding 100 pts.wt. rubber component comprising 30-80 pts.wt. rubber obtd. by halogenating an isoolefin/p- methylstyrene copolymer, 20-60 pts.wt. natural and/or polyisoprene rubber, and 0-50 pts.wt. another diene rubber with 2.5-7 pts.wt. 10-20C satd. fatty acid, tall rosin or their mixture.

COPYRIGHT: (C) 1994, JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-240050

(43)公開日 平成6年(1994)8月30日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 7/00	L B H	7211-4 J		
B 60 C 1/00	B	8408-3 D		
	13/00	E 8408-3 D		
C 08 K 5/09	K F X	7242-4 J		
C 08 L 9/00		7211-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-29078	(71)出願人	000006714 横浜ゴム株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号
(22)出願日	平成5年(1993)2月18日	(72)発明者	中村 亨 神奈川県平塚市徳延490番地

(72)発明者	村木 孝夫 神奈川県平塚市大神2573-708
(72)発明者	大石 英之 神奈川県平塚市真土2150
(74)代理人	弁理士 小川 信一 (外2名)

(54)【発明の名称】 サイドウォール用ゴム組成物

(57)【要約】

【目的】 耐オゾン性および耐屈曲疲労性を向上させたサイドウォール用ゴム組成物を提供すること。

【構成】 本発明のサイドウォール用ゴム組成物は、イソオレフィンにパラメチルスチレンを反応させて得られる共重合体をハロゲン化してなるゴム30~80重量部と、天然ゴムおよび/又はポリイソプレンゴム20~60重量部と、他のジエン系ゴム0~50重量部からなるゴム成分100重量部に対し、炭素数10~20の飽和脂肪酸又はトールロジンあるいはそれらの混合物を2.5~7重量部配合してなる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イソオレフィンにパラメチルスチレンを反応させて得られる共重合体をハロゲン化してなるゴム30~80重量部と、天然ゴムおよび／又はポリイソブレンゴム20~60重量部と、他のジエン系ゴム0~50重量部からなるゴム成分100重量部に対し、炭素数10~20の飽和脂肪酸又はトール油ロジンあるいはそれらの混合物を2.5~7重量部配合してなるサイドウォール用ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐オゾン性、外観、および耐屈曲疲労性を向上させたタイヤのサイドウォール用ゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】一般にタイヤのサイドウォールは日光に曝される箇所であり、このため紫外線を強く受けてサイドウォールにはオゾンクラックといわれる亀裂が発生する場合がある。従来、このオゾンクラックの発生を防止するために、すなわち耐オゾン性を高めるためにサイドウォール用ゴム組成物に老化防止剤又はワックスなどを配合している。この老化防止剤又はワックスは、サイドウォールの表面に滲み出て（ブルーム）薄い層を結成し、オゾン又は酸素がサイドウォールのゴムに直接接触するのを防止することによりオゾンクラックの発生を防ぐ働きをする。

【0003】しかしながら、このようなブルームが生じると老化防止剤又はワックスによる汚染によりサイドウォールの外観が悪くなり、タイヤの商品価値がさがるので好ましくない。そこで、IIR（イソブチレン－イソブチルゴム）などのイソブチレン系ポリマーを配合する試みがなされた。しかし、この場合、耐オゾン性および耐屈曲疲労性は良好となるが、抗張力が低いという問題

2

があつた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情にかんがみなされたものであつて、耐オゾン性、外観、および耐屈曲疲労性を向上させたサイドウォール用ゴム組成物を提供することを目的とする。

【0005】

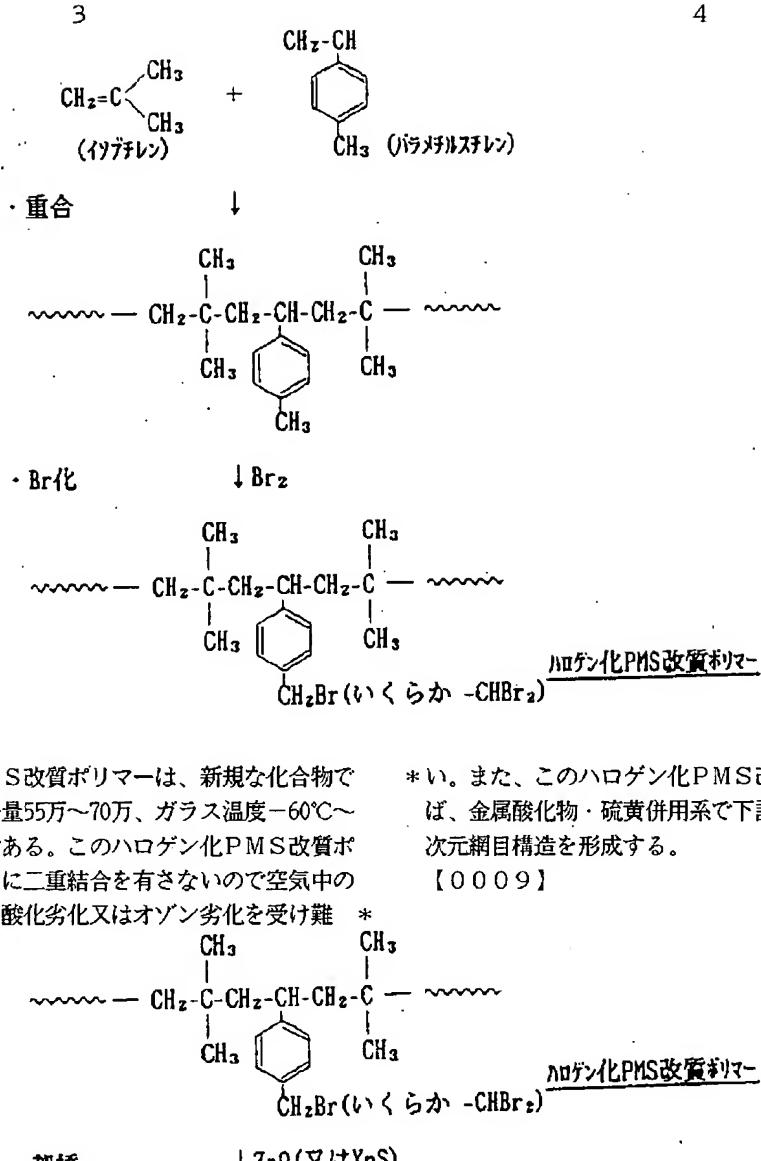
【課題を解決するための手段】本発明のサイドウォール用ゴム組成物は、イソオレフィンにパラメチルスチレンを反応させて得られる共重合体をハロゲン化してなるゴム30~80重量部と、天然ゴムおよび／又はポリイソブレンゴム20~60重量部と、他のジエン系ゴム0~50重量部からなるゴム成分100重量部に対し、炭素数10~20の飽和脂肪酸又はトール油ロジンあるいはそれらの混合物を2.5~7重量部配合してなることを特徴とする。

【0006】このように本発明では、イソオレフィンにパラメチルスチレンを反応させて得られる共重合体をハロゲン化してなる特定のゴムに加えて、飽和脂肪酸又はトール油ロジンを用いるために、耐オゾン性、外観、抗張力、および耐屈曲疲労性を向上させることが可能となる。以下、本発明の構成につき詳しく説明する。

【0007】① イソオレフィンにパラメチルスチレン（PMS）を反応させて得られる共重合体をハロゲン化してなるゴム（以下、ハロゲン化PMS改質ポリマーという）。

ここで用いるイソオレフィンは、例えば、イソブチレン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、2,3-ジメチル-2-ブテン等である。また、ハロゲンは、塩素、臭素、沃素などである。このハロゲン化PMS改質ポリマーは、下記のようにして製造することができる。

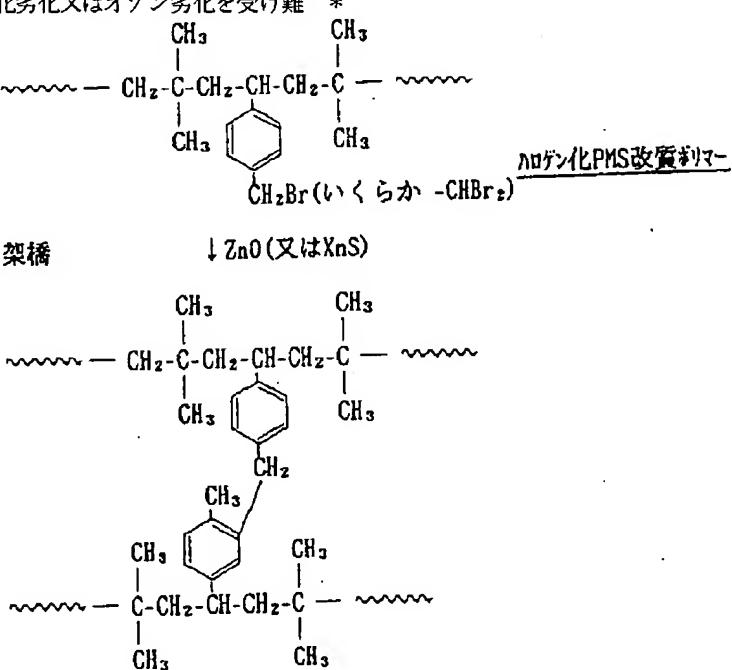
【0008】



このハロゲン化PMS改質ポリマーは、新規な化合物であり、重量平均分子量55万～70万、ガラス温度-60℃～-40℃程度のものである。このハロゲン化PMS改質ポリマーは主鎖分子中に二重結合を有さないので空気中の酸素やオゾンによる酸化劣化又はオゾン劣化を受け難

*い。また、このハロゲン化PMS改質ポリマーは、例えば、金属酸化物・硫黄併用系で下記のように架橋して三次元網目構造を形成する。

(0009)



② 他のジエン系ゴム。

天然ゴムおよびポリイソブレンゴム以外のジエン系ゴムである。このジエン系ゴムとしては、タイヤ用として使用される通常のものでよい。例えば、天然ゴム(NR)、

※、イソアレンゴム（IR）、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（SBR）、ブタジエンゴム（BR）、ブチルゴム（IIR）、ハロゲン化ブチルゴム（ハロー-IIR）、エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体ゴム

(EPDM、EPT) の1種以上を用いることができる。BRとしては、ビニルシスBR (VCR) 、ネオジムBR (SE-BR) 、トランスBRを用いてもよい。

【0010】③ 炭素数10~20の飽和脂肪酸。

例えば、アジピン酸、ラウリン酸、リノレン酸、ステアリン酸などであり、これらの混合物であってもよい。トール油ロジンは、一般的の市販品を用いればよい。

④ 本発明のゴム組成物は、上記ハロゲン化PMS改質ポリマーの30~80重量部と、天然ゴムおよび/又はポリイソブレンゴムの20~60重量部と、上記他のジエン系ゴム0~50重量部からなるゴム成分 100重量部に対し、上記飽和脂肪酸又はトール油ロジンあるいはそれらの混合物を2.5~7重量部配合してなる。

【0011】ハロゲン化PMS改質ポリマーが30重量部未満では耐オゾン性が改良されず、80重量部を超えると引張り物性、特に破断強度の低下が大きくなつて実用に耐え得なくなつてしまふ。脂肪酸又はトール油ロジンあるいはそれらの混合物が2.5 重量部未満では抗張力の向上が見られず、7重量部を超えると他の物性を低下させ、またコストの面でも好ましくない。また、さらに好ましくは、2.5~7重量部のうちステアリン酸以外の脂肪酸（アジピン酸、ラウリン酸、リノレン酸など）、トール油ロジンあるいはそれらの混合物を0.5~5重量部配合するとよい。

【0012】この他に必要に応じて、カーボンブラック、硫黄等の配合剤を適宜配合することができる。なお、カーボンブラックの配合量は、ゴム成分 100重量部に対して30~80重量部であるのが好ましい。

【0013】

【実施例】表1に示す配合内容（重量部）のゴム組成物（本発明ゴム組成物1~7、対比ゴム組成物1~2）につき、定歪み疲労を試験することにより耐屈曲疲労性を評価すると共に、耐オゾン性を評価し、さらに、抗張力

を評価した。この結果を表1に示す。

【0014】定歪み疲労の試験方法：モンサント社のFatigue Testerを使用し、歪率100 %の条件を適用した以外はASTM-D 4482 に規定されている方法に準じて破断するまで測定した。破断までの回数を指数表示にて表1に示す。数値が高いほど耐屈曲疲労性に優れている。この指数は、BRを配合したときの破断回数を100とした場合に対するハロゲン化PMS改質ポリマーを配合したときの破断回数の比である。

10 【0015】耐オゾン性の評価方法：JIS K 6301に規定されたオゾン劣化試験法に準拠し、オゾン濃度100pphm、伸長率50%の条件で48時間後の結果で判断した。この結果を表1に示す。上記オゾン性試験後のテストピースに発生したクラックの数、大きさを下記の基準により判定した。

【0016】数： A=1~10個未満

B=10~50個未満

C=50個以上

K=サンプルの破断

20 大きさ： 1=肉眼でやっと見える

2=1mm未満

3=1mm以上~3mm未満

4=3mm以上~5mm未満

5=5mm以上

N=クラックの発生が認められない

抗張力の評価方法：JIS K 6301に規定された引張試験法に準拠し、引張強さ(TB)を測定した。その値を指数に直し表1に示す。数値が大きいほど抗張力が大であることを示している。この指数も、BRを配合したときの破断回数を100とした場合に対するハロゲン化PMS改質ポリマーを配合したときの破断回数の比である。

【0017】

表 1

NR BR	*1 *2	40 60	對比ゴム 組成物 1	對比ゴム 組成物 2	本発明ゴム 組成物 1	本発明ゴム 組成物 2	本発明ゴム 組成物 3	本発明ゴム 組成物 4	本発明ゴム 組成物 5	本発明ゴム 組成物 6	本発明ゴム 組成物 7
ヒドロ化PMS改質ポリマー	*3	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
重金属性	*4	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	*5	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
カーテンシック(FEP)	*6	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
アロマ系オイル	*7	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
加硫促進剤(CZ)	*8	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
粉末硫黄	*9	1.84	1.84	1.84	1.84	1.84	1.84	1.84	1.84	1.84	1.84
トール油ロジン	*10			1.0		1.0		2.0		2.0	
ラウリノ酸											
リノレイン酸											
定垂み疲労試験 (対比ゴム組成物 1 対比)	100	142	257	157	150	286	239	213	132		
耐オゾン性 (0℃/50℃)	C ₄ /C ₅	N/B*		N/N	N/N	N/N	N/N	N/N	N/N	N/N	
抗張力	100	78	85	83	84	84	88	85	93		

注) *1 SBR-20. *2 UBEPOL BR-150、宇宙開発製。 *3 Br 含量1.0重量%、PMS 合量5.0重量%。

*4 銀鉛垂鉛 R、東邦垂鉛製。 *5 ピーズスチアリン酸、日本油脂製。 *6 鹿160、中部カーボン基。

*7 テゾレックス3号、昭和シェル石油製。 *8 サンセラ一CM-G、三進化学製。 *9 粉末硫黄、住井沢精錬所製。

*10 ハートール R-WH、ハリマ化成製。

【0018】表1において、対比ゴム組成物2は対比ゴム組成物1におけるBRの代わりにハロゲン化PMS改質ポリマーを用いたものであり、本発明ゴム組成物1～3は対比ゴム組成物2にさらにトール油ロジン、ラウリノ酸、リノレイン酸をそれぞれ配合したもので、本発明ゴム組成物4～6はさらにこれらの配合量を増加したものである。表1から、対比ゴム組成物2はハロゲン化PMS改質ポリマーを用いない対比ゴム組成物1に比して耐屈曲性疲労性、耐オゾン性、に優れているが、抗張力が著しく劣っている。しかし、本発明ゴム組成物1～6 *5

*は、対比ゴム組成物2にさらにトール油ロジン、ラウリノ酸、リノレイン酸をそれぞれ用いることにより対比ゴム組成物2の耐屈曲性疲労性、耐オゾン性をさらに向上させ、抗張力も向上していることが判る。

【0019】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、イソオレフィンにパラメチルスチレンを反応させて得られる共重合体をハロゲン化してなる特定のゴムを用いると共に飽和脂肪酸又はトール油ロジンを用いたために老化防止剤又はワックス等を配合することなしに耐オゾン性

9

を高めることができ、さらに耐屈曲疲労性および抗張力も向上させることが可能となる。また、老化防止剤又はワックス等を配合しないでよいから、本発明のゴム組成

10

物でタイヤのサイドウォールを構成した場合、そのサイドウォールの外観が良好となる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁵

C 08 L 25/16

識別記号

L E K

庁内整理番号

9166-4 J

F I

技術表示箇所